



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06228242 A**

(43) Date of publication of application: 16 . 08 . 94

(51) Int. Cl.

C08F255/02

C08L 23/02

C08L 51/06

(21) Application number: **05014297**

(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

(22) Date of filing: 29 . 01 . 93

(72) Inventor: **TSUJI YOICHIRO**
AINE TOSHIHIRO

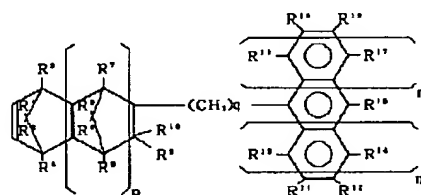
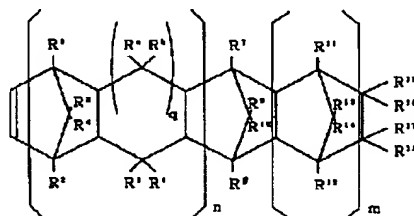
(54) CYCLIC OLEFIN COPOLYMER COMPOSITION

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition excellent in impact resistance and transparency, useful as an optical material, etc., comprising each specific cyclic olefin elastomer component and cyclic olefin copolymer component at specified proportion with the refractive index difference between the components A and B specified.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 8-40wt.% of a cyclic olefin elastomer component obtained by copolymerization between (1) a $\equiv 2C$ α -olefin, (2) a cyclic olefin of formula I or II and (3) a 5-20C nonconjugated diene, with the content of the component 2 at $\approx 3\text{mol}\%$, having the following characteristics: (a) intrinsic viscosity $[\eta]$: 0.5-5.0dl/g; (b) Tg: $<15^\circ\text{C}$; (c) having polymerizable C=C bond; (d) iodine value: 2-30; and (e) refractive index n_D : 1.500-1.650 and (B) a cyclic olefin copolymer component obtained by copolymerization between the components 1 and 2 in the presence of the component A. The difference between the refractive index of the component A: $n_D(A)$ and that of the component B: $n_D(B)$, namely, Δn_D is ≤ 0.015 .



II

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228242

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	MQC	7308-4 J		
C 0 8 L 23/02	LCM	7107-4 J		
51/06	LLE	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 41 頁)

(21)出願番号 特願平5-14297

(22)出願日 平成5年(1993)1月29日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 辻 洋一郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 相 根 敏 裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系共重合体組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (イ) 炭素数2以上の α -オレフィンと、
(ロ) 特定の環状オレフィンと、(ハ) 炭素数が5～20の範囲にある非共役ジエンと、を共重合してなり、
(ロ) が3モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0 dl/gの範囲にあり、T_gが15℃未満であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2～30 (g-ヨウ素/100g-重合体) であり、25℃で測定した屈折率 $n_D(A)$ が1.500～1.650の範囲にあるエラストマー成分[A]と、(イ)と、
(ロ)を共重合させて得られる共重合体成分[B]と、からなる組成物[C]であって、[C]中に成分[A]が、8～40重量%の量で存在し、成分[A]の屈折率 $n_D(A)$ と、成分[B]の屈折率 $n_D(B)$ との差： $\Delta n_D (= |n_D(A) - n_D(B)|)$ が0.015以下である共重合体組成物。

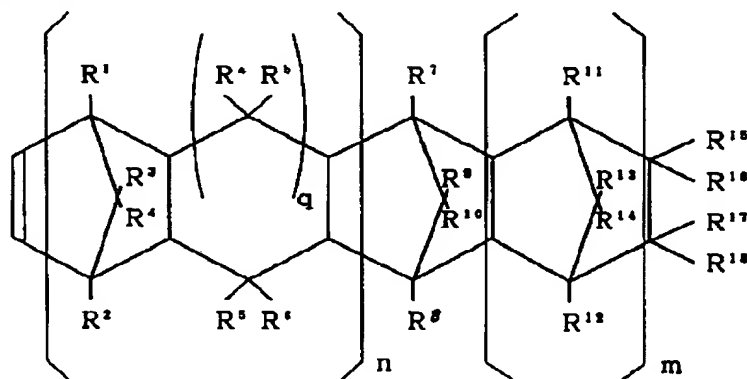
【効果】耐衝撃性および透明性が特に改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 炭素数2以上の α -オレフィンと、
 (ロ) 下記一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンと、
 (ハ) 炭素数が5～20の範囲にある非共役ジエンと、を共重合してなり、得られる共重合体中には、環状オレフィン単位が3モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0 dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が15℃未満であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2～30 (g-ヨウ素/100g-重合体) であり、25℃で測定した屈折率 n_D (A) が1.500～1.650の範囲にある環状オレフィン系エラストマー成分【A】と、

* 該エラストマー成分【A】の存在下に、(a) 炭素数2以上の α -オレフィンと、(b) 下記一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分【B】と、からなる環状オレフィン系共重合体組成物【C】であって、この共重合体組成物【C】中に成分【A】が、8～40重量%の量で存在し、上記成分【A】の屈折率 n_D (A) と、上記成分【B】の屈折率 n_D (B) との差： $\Delta n_D (= |n_D (A) - n_D (B)|)$ が0.015以下であることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物；

【化1】

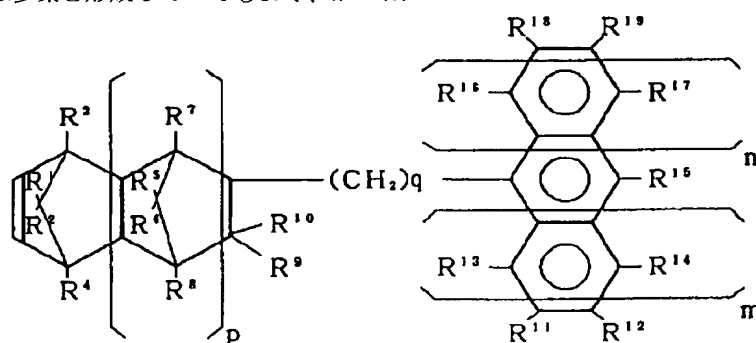


…【I】

(式【I】中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ※

※該単環または多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)；

【化2】



…【II】

(式【II】中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R¹～R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹ (またはR¹⁰) が結合している炭素原子と、R¹³またはR¹⁴が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹²ま

たはR¹⁵とR¹⁹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。))。

【請求項2】 (イ) 炭素数2以上の α -オレフィンと、
 (ロ) 上記一般式【II】で表される環状オレフィンと、
 (ハ) 炭素数が5～20の範囲にある非共役ジエンと、を共重合してなり、得られる共重合体中には、環状オレフィン単位が3モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～

5. 0 d l / g の範囲にあり、ガラス転移温度 (T_g) が 15℃未満であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が 2~30 (g-ヨウ素/100g-重合体) であり、25℃で測定した屈折率 n_D(A) が 1.500~1.650 の範囲にある環状オレフィン系エラストマー成分 [A] と、

該エラストマー成分 [A] の存在下に、(a) 炭素数 2 以上の α-オレフィンと、(b) 上記一般式 [I] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分 [B] と、

からなる環状オレフィン系共重合体組成物 [C] であって、

この共重合体組成物 [C] 中に成分 [A] が、8~40 重量%の量で存在し、

上記成分 [A] の屈折率 n_D(A) と、

上記成分 [B] の屈折率 n_D(B) との差: Δn_D(= | n_D(A) - n_D(B) |) が 0.015 以下であることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環状オレフィン系共重合体組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、透明性、耐熱性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレンとテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体は透明性に優れ、しかも耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性のバランスのとれた合成樹脂であり、かつ光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料の分野において優れた性能を発揮することが知られている (例えば特開昭60-168, 708号公報、特開昭61-98, 780号公報、特開昭61-115, 912号公報、特開昭61-115, 916号公報、特開昭61-120, 816号公報、特開昭62-252, 407号公報参照)。

【0003】これら環状オレフィン系ランダム共重合体は、特に耐熱性、剛性に優れた樹脂であるが、さらに耐衝撃性の向上が求められている。ところで本願出願人は、特願平2-52, 971号明細書において、エチレンとテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体と、軟質重合体 (ゴム) とからなる樹脂組成物を提案している。

【0004】このような樹脂組成物は、環状オレフィン系ランダム共重合体よりも耐衝撃性に優れているが、さらに耐衝撃強度の向上が望まれており、また得られた樹脂組成物は、透明性に劣ることがあった。

【0005】さらに本願出願人は、特願平4-1338

22号明細書において、重合可能な二重結合を有する炭化水素系エラストマーの存在下で、α-オレフィンと環状オレフィンを共重合して得られる環状オレフィン系共重合体を提案している。

【0006】このような環状オレフィン系共重合体は耐衝撃性に優れるものの、透明性についてはさらなる改良が求められていた。本発明者らは、上記のような従来技術における問題点を解決すべく鋭意検討したところ、重合可能な二重結合を有する特定の炭化水素系エラストマー成分 [A] と、該エラストマー成分 [A] の存在下に、エチレンなどの炭素数 2 以上の α-オレフィンと環状オレフィンを共重合させて得られる環状オレフィン系エラストマー成分 [B] とからなり、上記成分 [A] が特定量で含まれ、成分 [A] の屈折率 n_D(A) と成分 [B] の屈折率 n_D(B) との差が特定の範囲内にある環状オレフィン系共重合体組成物は、特に優れた透明性および耐衝撃性を有していることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、環状オレフィン系ランダム共重合体が有する優れた特性を有し、かつ耐衝撃性および透明性が特に改善された環状オレフィン系共重合体組成物を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系共重合体は、(イ) 炭素数 2 以上の α-オレフィンと、(ロ) 下記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンと、(ハ) 炭素数が 5~20 の範囲にある非共役ジエンと、を共重合してなり、得られる共重合体中には、環状オレフィン単位が 3 モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 [η] が 0.5~5.0 d l / g の範囲にあり、ガラス転移温度 (T_g) が 15℃未満であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が 2~30 (g-ヨウ素/100g-重合体) であり、25℃で測定した屈折率 n_D(A) が 1.500~1.650 の範囲にある環状オレフィン系エラストマー成分 [A] と、該エラストマー成分

[A] の存在下に、(a) 炭素数 2 以上の α-オレフィンと、(b) 下記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分 [B] と、からなる環状オレフィン系共重合体組成物 [C] であって、この共重合体組成物 [C] 中に成分 [A] が、8~40 重量%の量で存在し、上記成分 [A] の屈折率 n_D(A) と、上記成分 [B] の屈折率 n_D(B) との差: Δn_D(= | n_D(A) - n_D(B) |) が 0.015 以下であることを特徴としている。

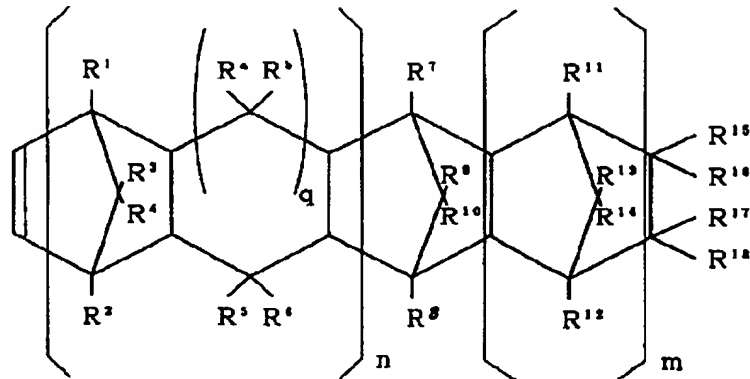
【0009】本発明では、上記のような環状オレフィン系エラストマー成分 [A] は、下記式 [II] で表される

環状オレフィンの共重合体であることが好ましく、また、環状オレフィン系共重合体成分[B]は、下記式【I】で表される環状オレフィンの共重合体であること*

*が好ましい。

【0010】

【化3】



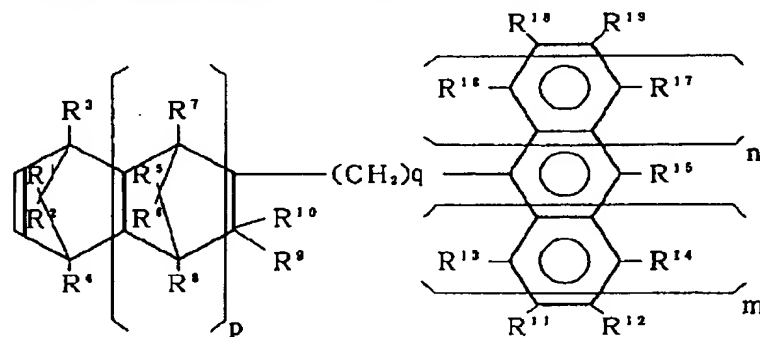
…【I】

【0011】(式【I】中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成して

※もよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)；

【0012】

【化4】



…【II】

【0013】(式【II】中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R¹～R¹⁸はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹(またはR¹⁰)が結合している炭素原子と、R¹⁵またはR¹⁶が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹⁶またはR¹⁷とR¹⁸とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

【0014】このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、環状オレフィン系ランダム共重合体が有する優れた特性を有し、かつ耐衝撃性および透明性が特に改善されている。

【0015】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物について具体的に説明する。

【0016】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組

成物【C】は、環状オレフィン系エラストマー成分

【A】と、環状オレフィン系共重合体成分【B】とからなり、この環状オレフィン系共重合体成分【B】は、上記環状オレフィン系エラストマー成分【A】の存在下に、(a)炭素数2以上のα-オレフィンと、(b)下記一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンとを共重合させることにより得られる。このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物【C】では、上記の環状オレフィン系エラストマー成分【A】が重合可能な炭素・炭素二重結合を有しているため、環状オレフィン系エラストマー成分【A】と、環状オレフィン系共重合体成分【B】とは、後述するように一部が化学的に結合していると考えられる。

【0017】まず本発明の重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー成分【A】について説明する。

環状オレフィン系エラストマー成分【A】

本発明で用いられる環状オレフィン系エラストマー成分

〔A〕は、エラストマー中に重合可能な炭素・炭素二重結合を有するエラストマーであって、具体的には、

(イ) 炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ) 下記一般式〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィンと、

(ハ) 炭素数が5～20の範囲にある非共役ジエンとの共重合体をあげることができる。

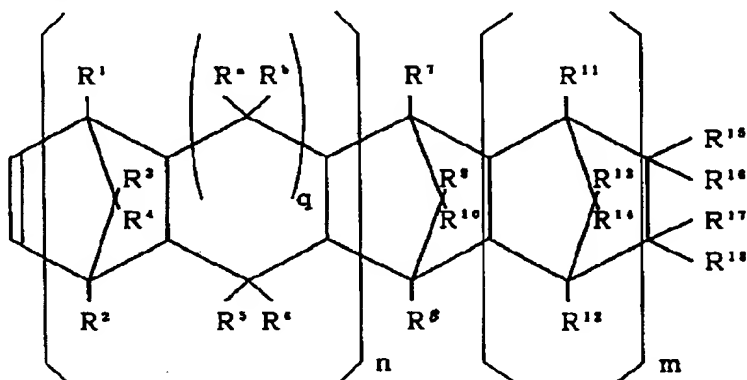
【0018】炭素数が2以上の α -オレフィン(イ)としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オク *

* テン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数2～20の α -オレフィンを挙げることができる。これらのうち、エチレンまたはプロピレンが好ましい。

【0019】また環状オレフィン(ロ)としては、下記式〔I〕および/または〔II〕で示される環状オレフィンが用いられる。

【0020】

【化5】



…〔I〕

【0021】式〔I〕中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1である。なお、 q が1の場合には R^a および R^b は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基を表し、 q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0022】 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。

【0023】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～15のシクロアルキル基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル※

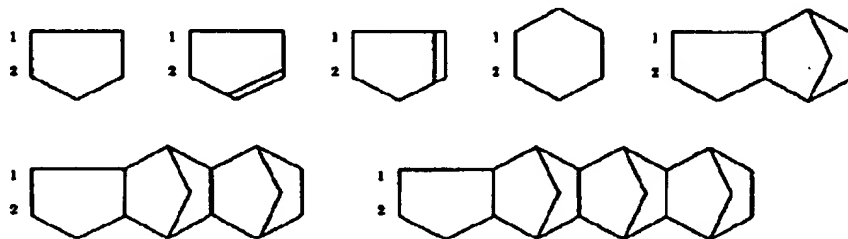
※基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0024】これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式〔I〕において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

【0025】ここで形成される単環または多環は、以下に例示される。

【0026】

【化6】



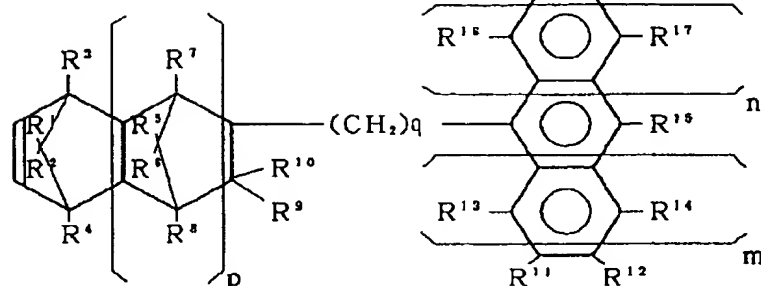
【0027】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式〔I〕において、 R^{15} (R^{16})または R^{17} (R^{18})が結合している脂環構造を形成している炭素原子である。

【0028】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このような★

★アルキリデン基としては、通常炭素数2～20のアルキリデン基が挙げられ、具体的には、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0029】

【化7】



... [II]

【0030】式 [II] 中、 p および q は 0 または 1 以上の整数であり、 m および n は 0、1 または 2 である。また $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0031】式 [II] において、ハロゲン原子は上記式 [I] におけるハロゲン原子と同じである。また脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられる。

【0032】脂環族炭化水素基としては、炭素原子数 3 ~ 15 の脂環族炭化水素基が挙げられ、具体的には、シクロヘキシル基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられ、これらの基は低級アルキル基を有していてもよい。

【0033】アルコキシ基としては、メトキシ基、エト*

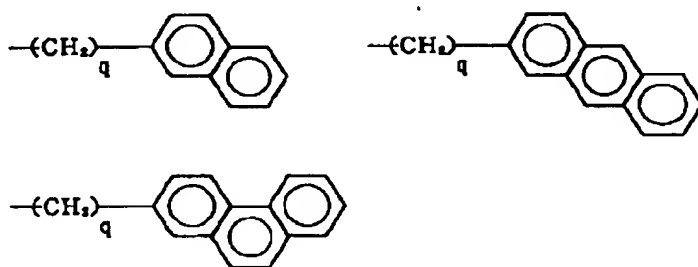
*キシ基、プロポキシ基などが挙げられる。これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0034】ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} が、または、 R^{10} および R^{11} が互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0035】さらに、 $n=m=0$ のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、 $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基を挙げることができる。

【0036】

【化8】



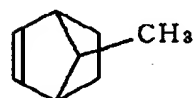
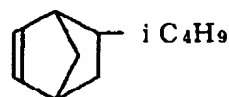
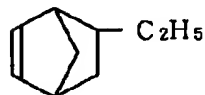
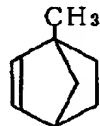
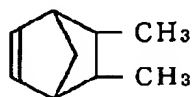
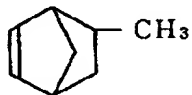
【0037】上記例示において、 q は式 [II] における q と同じ意味である。上記のような式 [I] または [I'] で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペ

ンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}] -5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ



11

[8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-
ドコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] -5- ペンタコセン誘
導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}.
0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体、
1. 4-メタノ-1. 4. 4a. 9a-テトラヒドロフルオレン誘導



などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体：

【0040】

(7)

特開平6-228242

12

* 体、1. 4-メタノ-1. 4. 4a. 5. 10. 10a-ヘキサヒドロアント
ラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付
加物などが挙げられる。

【0038】以下により具体的に示す。

【0039】

【化9】

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

6-メチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5, 6-ジメチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

1-メチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

6-エチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

6-n-ブチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

6-イソブチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

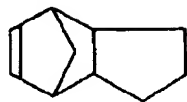
7-メチルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

【化10】



13

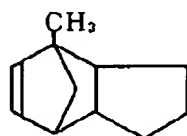


(8)

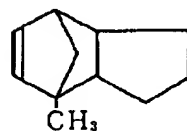
特開平6-228242

14

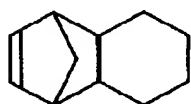
トリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

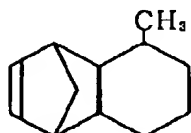
2-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

5-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

トリシクロ

[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

10-メチルトリシクロ

[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；

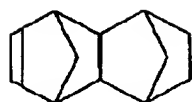
【0041】

【化11】

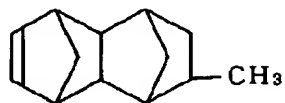
(9)

16

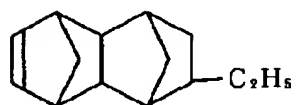
15

テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

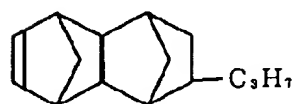
-3-ドデセン



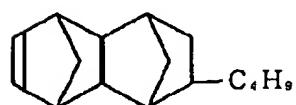
8-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

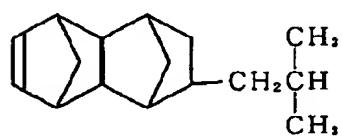
8-エチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-プロピルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-ブチルテトラシクロ

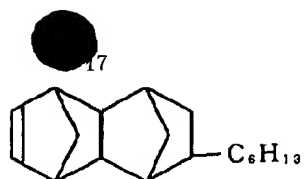
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-イソブチルテトラシクロ

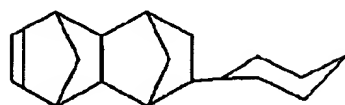
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0042】

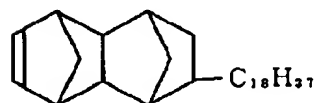
【化12】



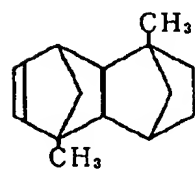
8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

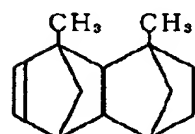
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

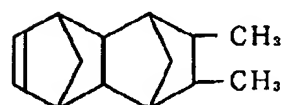
8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

2,10-ジメチルテトラシクロ

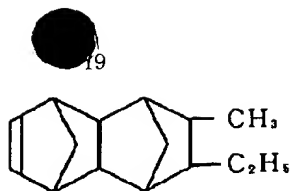
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8,9-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0043】

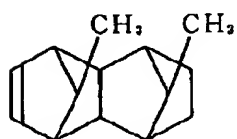
【化13】



8-エチル-9-メチルトetraシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

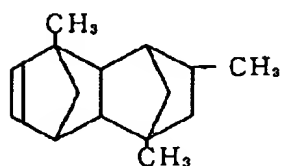
-3-ドデセン



1,1,12-ジメチルトetraシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

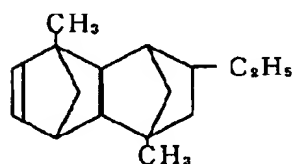
-3-ドデセン



2,7,9-トリメチルトetraシクロ

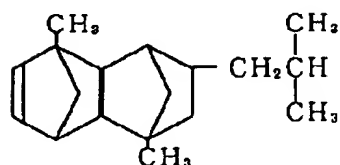
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン



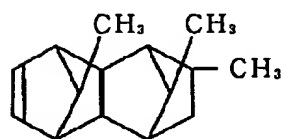
2,7-ジメチル-9-エチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

9-イソブチル-2,7-ジメチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

9,11,12-トリメチルトetraシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

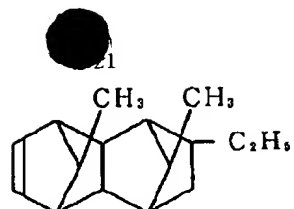
-3-ドデセン

【0044】

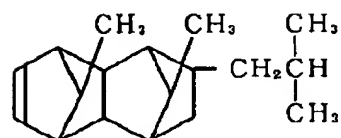
【化14】

(12)

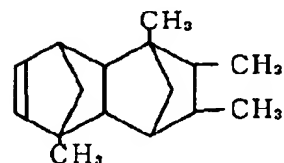
22



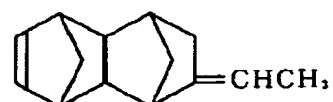
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



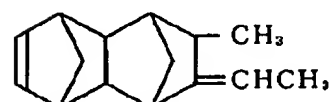
9-イソブチル-11,12-
ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



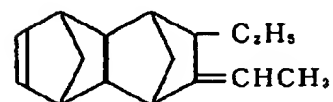
5,8,9,10-テトラメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

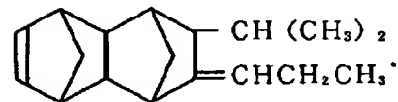
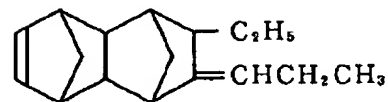
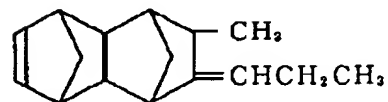
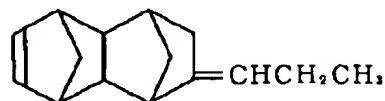
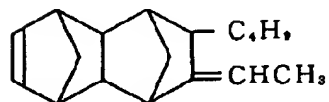
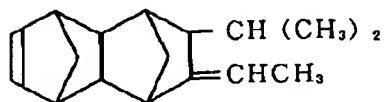


8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0045】

【化15】

23



(13)

特開平6-228242

24

8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン

8-エチリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン

8-n-プロピリデンテトラシクロ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン

8-n-プロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

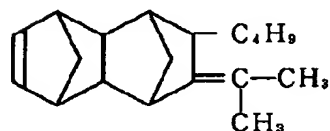
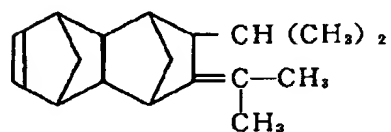
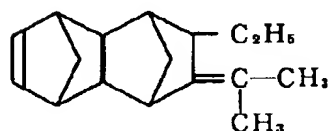
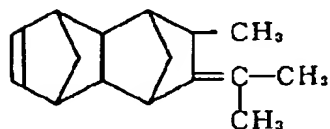
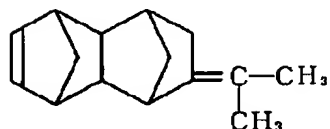
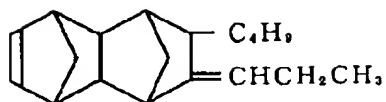
8-n-プロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

【化16】

【0046】

25



(14)

特開平6-228242

26

8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

8-イソプロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

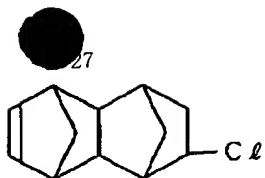
8-イソプロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

8-イソプロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

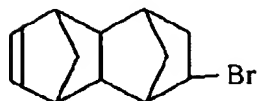
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0047】

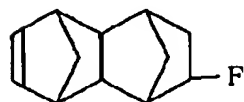
【化17】



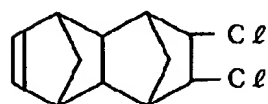
8-クロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

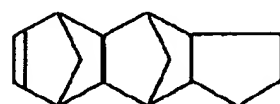
8-ブロモテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

8-フルオロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

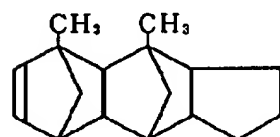
8,9-ジクロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセンなどのテトラシクロ [4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン誘導体：

ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.12}]

-4-ペンタデセン



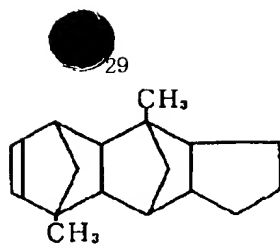
1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.12}]

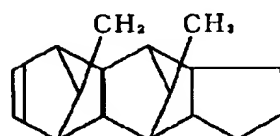
-4-ペンタデセン

【0048】

【化18】

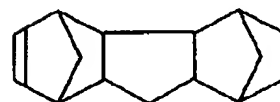


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]
-4-ペンタデセン

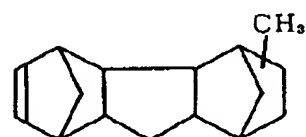


1,4,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]
-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,13}] -4-ペンタデセン誘導体；

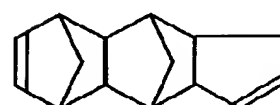


ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン



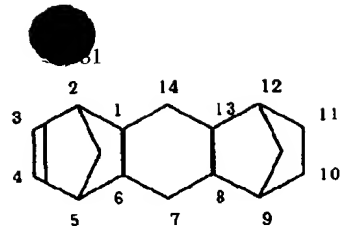
メチル置換ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体；



ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]
-4,10-ペンタデカジエン

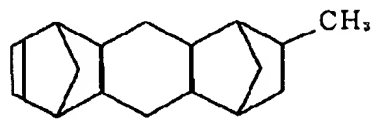
などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；



ペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]

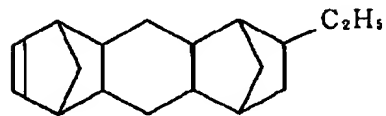
-3-ヘキサデセン



11-メチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]

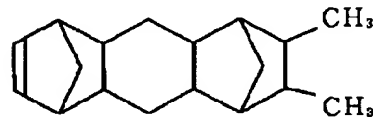
-3-ヘキサデセン



11-エチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]

-3-ヘキサデセン

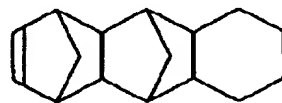


10,11-ジメチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]

-3-ヘキサデセン

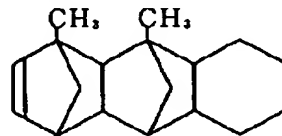
などのペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体；



ペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{8,14}]

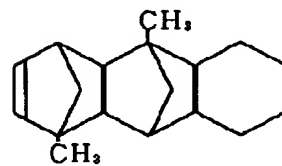
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{8,14}]

-4-ヘキサデセン



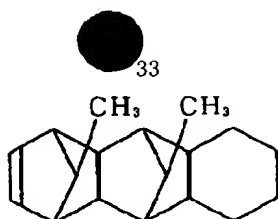
1,6-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{8,14}]

-4-ヘキサデセン

【0050】

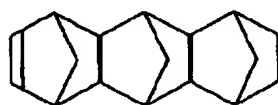
【化20】



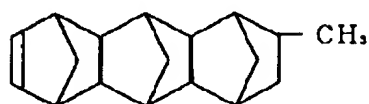
15,16-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

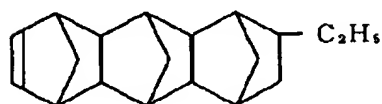
-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体；

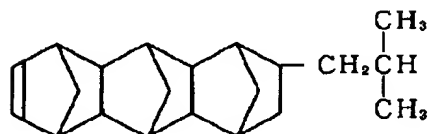
ヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

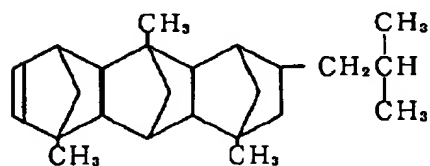
12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

1,6,10-トリメチル-12-

イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.

1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体；

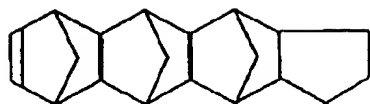
【0051】

【化21】

(19)

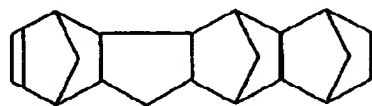
35

36

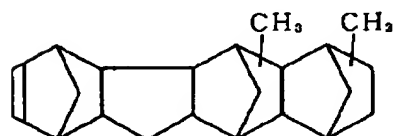
ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,18}]

-5-エイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体；

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]

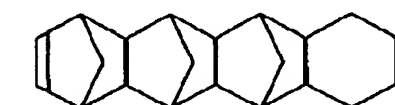
-4-エイコセン



ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.

0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセンなどのヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]

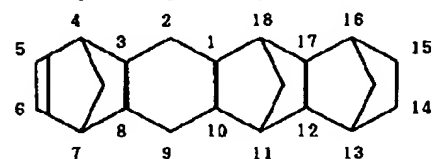
-4-エイコセン誘導体；



ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]

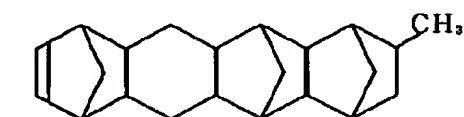
-5-ヘンエイコセン



ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ヘンエイコセン



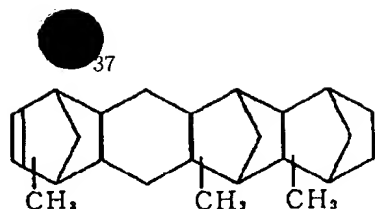
15-メチルヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ヘンエイコセン

【0052】

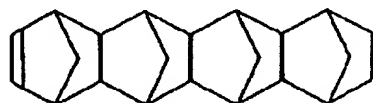
【化22】



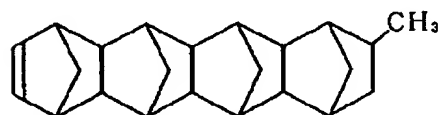
38

トリメチル置換ヘプタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}]$
 $[1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ヘンエイコセン

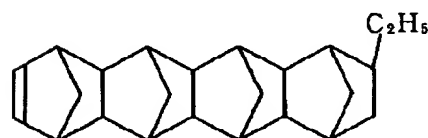
などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体：



オクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}]$
 $[1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}]$
 $[1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ドコセン

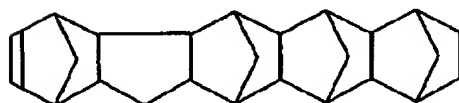


15-エチルオクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}]$
 $[1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$
 -5-ドコセン

などのオクタシクロ $[8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{3,8}, 0^{12,17}]$

-5-ドコセン誘導体：

【0053】



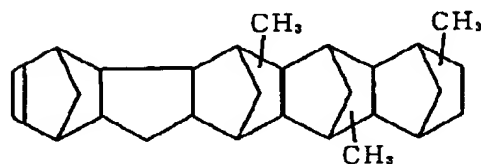
【化23】

ノナシクロ $[10, 9, 1, 1^{4,7},$

$1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10},$

$0^{2,11}, 0^{12,21}, 0^{14,19}]$

-5-ペンタコセン



トリメチル置換ノナシクロ

$[10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20},$

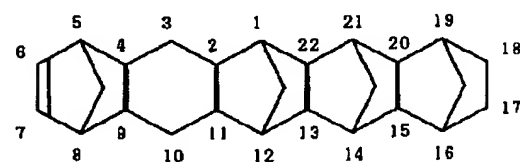
$1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8},$

$0^{12,21}, 0^{14,19}]$

-5-ペンタコセン

などのノナシクロ $[10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}]$

-5-ペンタコセン誘導体：



ノナシクロ $[10, 10,$

$1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19},$

$0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22},$

$0^{15,20}]$ -6-ヘキサコセン

などのノナシクロ $[10, 10, 1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}]$

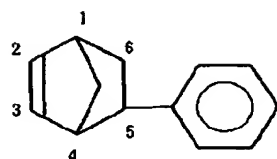
-6-ヘキサコセン誘導体：

【0054】

【化24】

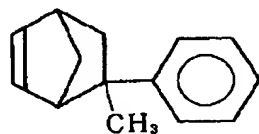


そしてさらには、



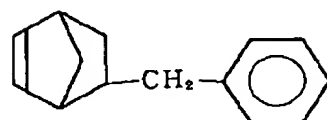
5-フェニルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



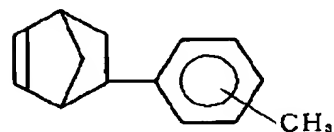
5-メチル-5-フェニル

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



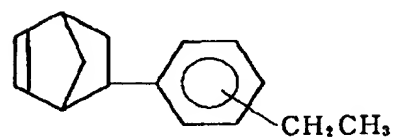
5-ベンジルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



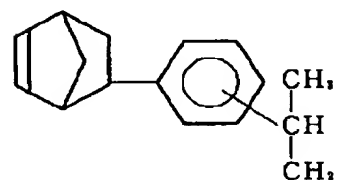
5-トリルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)-ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

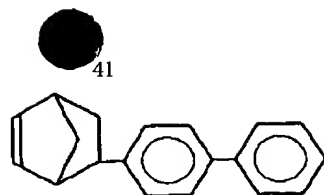


5-(イソプロピルフェニル)-

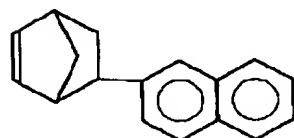
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

【0055】

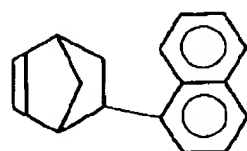
【化25】



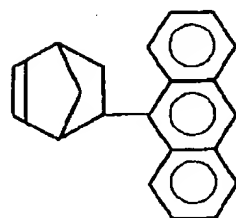
5-(ビフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

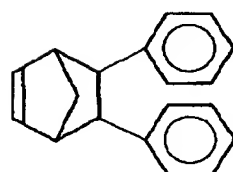


5-(α -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



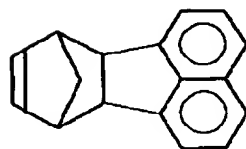
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0056】

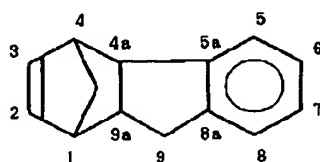


【化26】

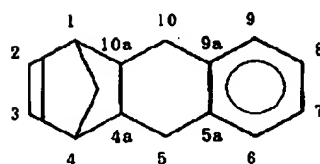
5,6-ジフェニル-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物

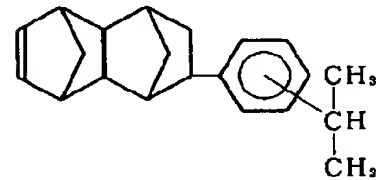
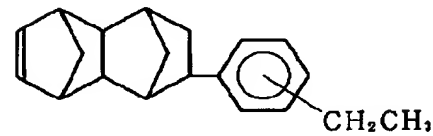
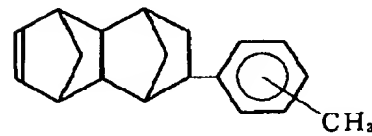
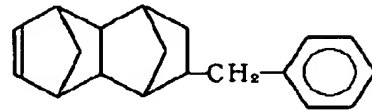
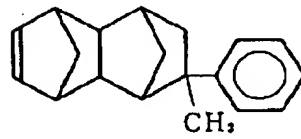
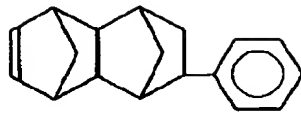


1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

【0057】



【0058】

【化27】

8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン

8-メチル-8-フェニル
-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン

8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン

8-(エチルフェニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

8-(イソプロピルフェニル)
-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

【化28】

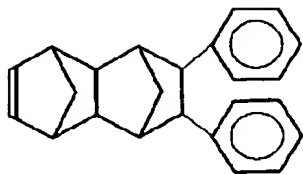


45

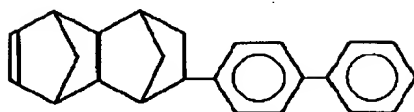
(24)

特開平6-228242

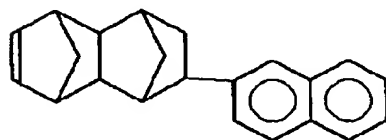
46



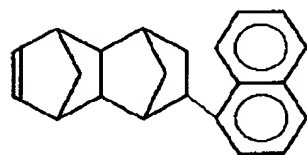
8,9-ジフェニル-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



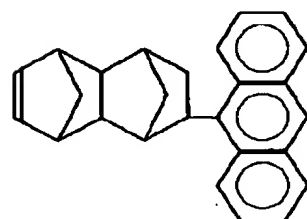
8-(ビフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(α-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



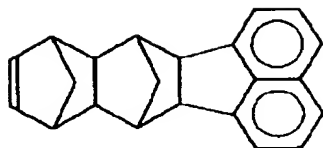
8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

【0059】

【化29】

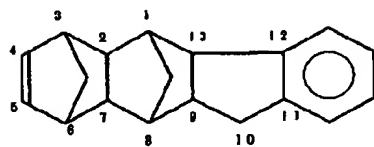


47

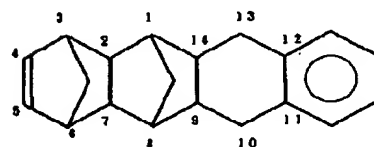


(シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物) に
シクロペンタジエンを
さらに付加した化合物

48



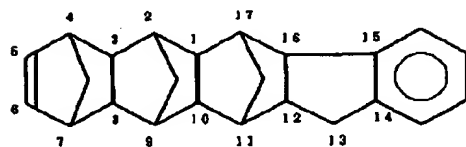
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³]-4-
ペンタデセン



11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.1⁴]-4-
ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ
[6.6.1.1³.6.1¹⁰.1³.0².7
.0⁹.1⁴]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ
[8.7.0.1².9.1⁴.7.1¹¹.1⁷.0³.8
.0¹².1⁶]-5-エイコセン

【0060】上記のような一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン (ロ) は、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0061】これらの環状オレフィン (ロ) は、単独で*

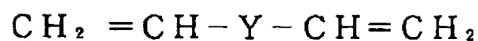
*あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

(ハ) 炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエンとしては、具合的には、下記一般式 [III] ~ [VI] で示される非共役ジエンが挙げられる。

【0062】

【化30】

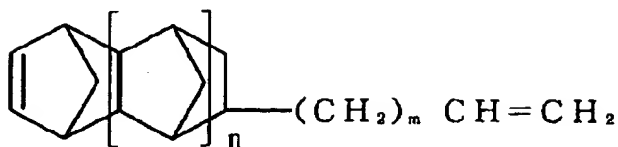
30



(Yは炭素数1から16のアルキレン基)

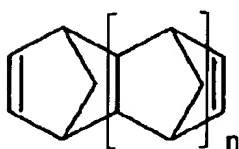
50

[III]



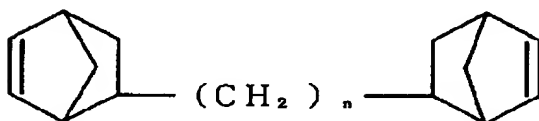
[IV]

(nは0、1、または2 ; mは0~11の整数)



[V]

(nは0、1または2)



[VI]

(nは0から6の整数)

【0063】上記式 [III] で表される非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、1,19-エイコジエンな*30

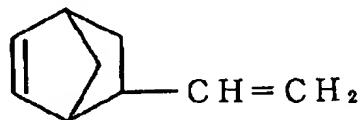
* どのを例示することができる。

【0064】上記式 [IV] で表されるジエンとしては、

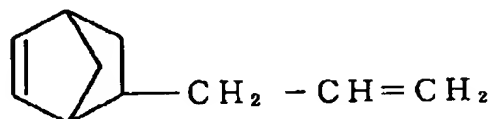
【0065】

【化31】

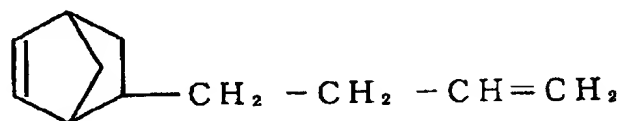
51
5-ビニル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;
(=5-ビニル-2- ノルボルネン)



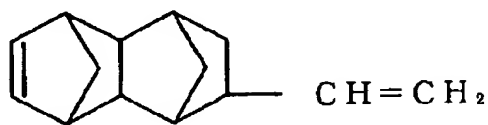
5-アリル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



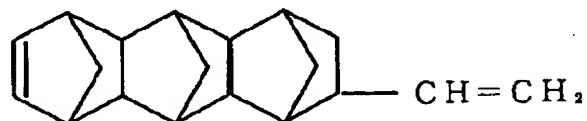
5-(3-ブテニル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



8-ビニル- テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3- ドデセン ;



11- ビニル- ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-
ヘプタデセン ;



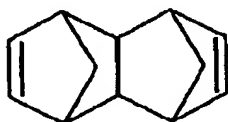
【0066】などを例示することができる。上記式
[V] で表される非共役ジエンとしては、

* 【0067】
* 【化32】

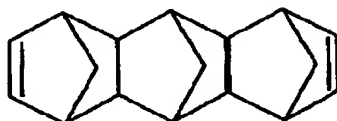
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン；



テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン；

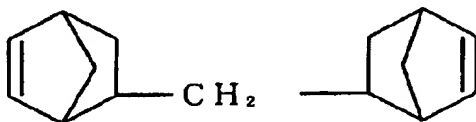


ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,8}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4,11-ヘプタデカジエン；

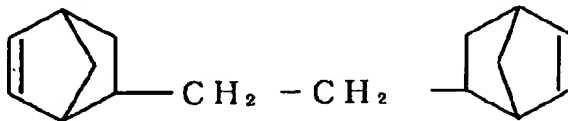


【0068】などを例示することができる。上記式[V * 【0069】
I] で表されるジエンとしては、 * 【化33】

1,1-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン；

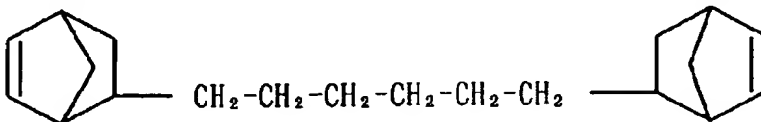


1,2-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン；



および

1,6-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)ヘキサン；



【0070】などを例示することができる。なお上記の非共役ジエン(ハ)において、二重結合を形成している炭素以外の炭素に結合している水素原子は炭化水素基で置換されていてもよい。

【0071】上記のような式【III】から【VI】で表される非共役ジエン(ハ)の中で、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、5-ビニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2,

5-ジエン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエンが好ましく用いられる。

【0072】上記のような重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー成分【A】を具体的に例示する。まず式【III】で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分【A】としては、エチレン・ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・



5-エチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,9-デカジエン共重合体などを挙げるができる。

【0073】また式 [IV] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A] としては、エチレン・ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・5-ビニル-ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・5-ビニル-ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体などを挙げるができる。

【0074】また式 [V] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A] としては、エチレン・ノルボルネン・ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・テ

トラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体などを挙げるができる。

【0075】また式 [VI] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A] としては、エチレン・ノルボルネン・1,1-ビス (5-ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エニル) メタン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,1-ビス (5-ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エニル) メタン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,1-ビス (5-ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エニル) メタン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,1-ビス (5-ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エニル) メタン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・1,1-ビス (5-ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エニル) メタン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,1-ビス (5-ビシクロ [2.2.1]ヘプタ-2-エニル) メタン共重合体などを挙げるができる。

【0076】これらの環状オレフィン系エラストマー成分 [A] の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.5~5.0 dl/g、好ましくは0.7~4.0 dl/gである。

【0077】さらに環状オレフィン系エラストマー成分 [A] 中には、環状オレフィン単位は3モル%以上、好ましくは5モル%以上の量で含まれていることが望ましく、またガラス転移温度 (Tg) は、15℃未満、好ましくは12℃未満であることが望ましい。

【0078】さらにこの環状オレフィン系エラストマー成分 [A] は、ヨウ素価が、通常2~30 (g-ヨウ素/100g-重合体)、好ましくは3~25 (g-ヨウ素/100g-重合体) である。

【0079】また、25℃で測定した環状オレフィン系エラストマー成分 [A] の屈折率 $n_D(A)$ は、1.500~1.650、好ましくは1.510~1.600の範囲にある。

【0080】次に本発明の環状オレフィン系共重合体成分 [B] について説明する。

環状オレフィン系共重合体成分 [B]

本発明に係る環状オレフィン系共重合体成分 [B] は、上記のような重合可能な二重結合を含有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A] の存在下で、炭素数2以上の α -オレフィン (a) と、環状オレフィン (b) とを共重合させて得られる。

【0081】炭素数2以上の α -オレフィン (a) は、直鎖状の α -オレフィンであってもよく、分岐鎖状の α -オレフィンであってもよい。このような α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテ

ン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等を挙げることができる。これらのうち、エチレンまたはプロピレンが好ましく、特にエチレンが好ましい。これらの α -オレフィン、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0082】また環状オレフィン(b)として、具体的には前述したような一般式[I]および/または[II]で示される環状オレフィンが用いられる。これらの環状オレフィン(b)は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0083】本発明に係る環状オレフィン系共重合体成分[B]は、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と、上記の式[I]あるいは、式[II]で表される環状オレフィン(b)とを、前述した重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー成分[A]の存在下で、重合することで得られる付加重合体である。

【0084】上記環状オレフィン系共重合体成分[B]においては、該共重合体成分の性質を損なわない範囲で炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)に加えて、上記式[I]あるいは[II]で表される環状オレフィン以外の環状オレフィン(他の環状オレフィン)を付加重合させることもできる。

【0085】また、ここで使用される「他の環状オレフィン」は、式[I]、[II]で表される環状オレフィンを除く、不飽和多環式炭化水素化合物を含む広い概念で示される。

【0086】より具体的には、他の環状オレフィンの例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。

【0087】環状オレフィン系共重合体組成物[C] 本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、上記のような環状オレフィン系エラストマー成分[A]と、環状オレフィン系重合体成分[B]とからなっているが、環状オレフィン系エラストマー成分[A]は、8~40重量%好ましくは10~35重量%の量で存在している。

【0088】また、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]では、上記のような環状オレフィン系エラストマー成分[A]の屈折率 $n_D(A)$ と、上記のような環状オレフィン系共重合体成分[B]の屈折率 $n_D(B)$ との差 $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$ が0.

0.15以下であり、特に環状オレフィン系エラストマー成分[A]は、上記式[I]で表わされる環状オレフィンの共重合体であることが好ましく、また環状オレフィン系共重合体成分[B]は、上記式[I]で表される環状オレフィンの共重合体であることが好ましい。

【0089】このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、上述のように、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー成分[A]と、該環状オレフィン系エラストマー成分[A]の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン

(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してなる環状オレフィン系共重合体成分[B]とからなっており、組成物[C]中では、 α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)から形成される環状オレフィン系共重合体成分[B]と、環状オレフィン系エラストマー成分[A]とは、少なくとも一部が化学的に結合していると考えられる。このことは、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]が、上記環状オレフィン系エラストマー[A]の非存在下に、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合して得られる環状オレフィンランダム共重合体成分と、上記のような環状オレフィン系エラストマー成分[A]とを単にブレンドしてなる環状オレフィン系共重合体組成物よりも、透明性、耐衝撃性に優れていることから示される。

【0090】これは、本発明に係る環状オレフィン系ランダム共重合体組成物[C]では、環状オレフィン系共重合体成分[B]相とエラストマー成分[A]相の分散性が、両相の間に一部存在すると思われる化学結合により良好となったためであろうと考えられる。

【0091】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]では、上述のように環状オレフィン系エラストマー成分[A]の屈折率 $n_D(A)$ と、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体成分[B]の屈折率 $n_D(B)$ との差 $\Delta n_D (= |n_D(A) - n_D(B)|)$ は、0.015以下であるが、好ましくは0.012以下、さらに好ましくは0.010以下である。

【0092】なお本発明では、環状オレフィン系エラストマー成分[A]の屈折率および環状オレフィン系ランダム共重合体成分[B]の屈折率は、アッペの屈折率計(D線589nm)を用いて測定した値を採用している。

【0093】ここで、環状オレフィン系共重合体成分[B]は、環状オレフィン系エラストマー[A]の存在下で製造される環状オレフィン系共重合体組成物[C]において、成分[A]以外の部分を意味するが、実際には本発明の環状オレフィン系共重合体組成物[C]中においては成分[B]の一部がエラストマー成分[A]と化学的に結合しているため、組成物[C]中から、上記

10

20

30

40

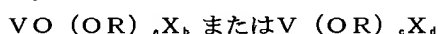
50

環状オレフィン系共重合体成分〔B〕のみを取り出すことができない。

【0094】従って、本明細書中では、成分〔B〕の屈折率 $n_D(B)$ としては、環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕が存在しないこと以外は、成分〔B〕の製造例と同一の条件下で製造された炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とからなる環状オレフィン系ランダム共重合体〔B〕の屈折率 $n_D(B)$ の値を用いている。

【0095】上記のような環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕を製造するに際して、そして、環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕存在下で α -オレフィンと環状オレフィンとを共重合させて環状オレフィン系共重合体成分〔B〕を製造するに際して、遷移金属系触媒が用いられるが、具体的には、(i)可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成される触媒、または(ii)周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下に行うことができる。

【0096】このような触媒(i)を形成する可溶性バナジウム化合物は、具体的には、下記一般式で表される。



ただし式中、Rは炭化水素基であり、a、b、c、dはそれぞれ $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ を満たす。より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_4 、 $VOCl_2$ 、 $VO(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3$ 、 $VOCl_3 \cdot 2OC_2H_5 \cdot OH$ などのバナジウム化合物が用いられる。

【0097】これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また上記可溶性バナジウム化合物は、以下に示すような電子供与体を接触させて得られるこれらの電子供与体付加物として用いることもできる。

【0098】このような電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアル

コール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類などを例示することができる。

【0099】可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を調製する際には、これら電子供与体を単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で、触媒(i)を形成する際に可溶性バナジウム化合物とともに用いられる有機アルミニウム化合物は、分子内に少なくとも1個のAl-C結合を有しており、たとえば、下記(a)および(b)式で表される。

【0100】

(a) 一般式 $R^1_2Al(OR^2)_mH_nX_p$.

(ここで R^1 および R^2 は、通常炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基であり、これらは同一であっても異なっているもよい。 X はハロゲン原子であり、 m は $0 \leq m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である。)

【0101】(b) 一般式 M^1AlR^1

(ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0102】前記(a)で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的に、次の化合物を例示することができる。

(1) 一般式 $R^1_2Al(OR^2)_m$.

(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1 \leq m < 3$ の数である)。

(2) 一般式 $R^1_2AlX_m$.

(ここで R^1 は前記と同じ。 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ の数である)。

(3) 一般式 $R^1_2AlH_m$.

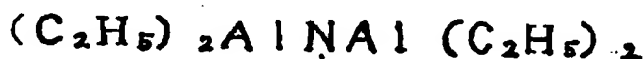
(ここで R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ の数である)。

(4) 一般式 $R^1_2Al(OR^2)_mX_p$.

(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である。)

【0103】このような(a)で表される有機アルミニウム化合物としては、より具体的には、以下のような化合物を例示することができる。

(1)で表される有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロペニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアル



【0109】などを例示することができる。また前記(b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを例示することができる。

【0110】これらのうち、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドまたはこれらの混合物が好ましい。次に本発明で用いられる(ii)周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金

*ミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドおよび、 $R^1_2Al(OR^2)_m$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0104】(2)で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0105】(3)で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0106】(4)で表される有機アルミニウム化合物としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0107】さらに上記一般式(a)で表される化合物に類似する化合物、たとえば酸素原子や窒素原子を介して、2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として、具体的には、

【0108】

【化34】

属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物から形成される触媒について説明する。

【0111】このような周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物（以下「成分[a]」）と記載することがある。）としては、下記一般式[a]で表される化合物を例示することができ

る。

【0112】 $ML_x \quad \dots [a]$

上記一般式 [a] において、Mは周期律表第IVB族およびランタニドから選ばれる遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイッテルビウムであり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのLのうち少なくとも1個の配位子Lは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lは炭素数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基である。) または水素原子であり、xは遷移金属の原子価である。

【0113】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【0114】これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lは、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^*$: ここで、 R^* はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子または水素原子である。

【0115】炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基な

どのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

【0116】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

【0117】アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。スルホン酸含有基 ($-SO_3R^*$) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

【0118】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。上記一般式 [a] で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 [a'] で表される。

【0119】 $R^1, R^2, R^3, R^4, M \quad \dots [a']$

(ただし、一般式 [a'] において、Mはジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイッテルビウムであり、 R^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R または水素原子であり、aは1以上の整数であり、 $a+b+c+d=4$ である。) 本発明では上記一般式 [a'] において R^2 、 R^3 および R^4 のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデンなどのアルキリデン基、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R または水素原子である。

【0120】以下にMがジルコニウムである遷移金属のメタロセン化合物について具体的な化合物を例示する。ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (インデニル) ジルコニウムジプロミド、ビス (インデニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、ビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジプロミ

ド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニルメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニルフルオレニル）ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチ

ルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド。

【0121】なお、上記遷移金属化合物の例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。また、プロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、i-、sec-、tert-などの異性体を含む。本発明では、上記のようなメタロセン化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属、ネオジム金属、サマリウム金属またはイッテルビウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0122】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物は炭化水素溶媒に希釈して用いられることが好ましい。

【0123】また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体化合物とともに用いることもできる。担体化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。これらの担体化合物は、二種以上混合して用いることもできる。

【0124】本発明では、メタロセン化合物として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

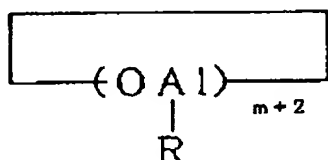
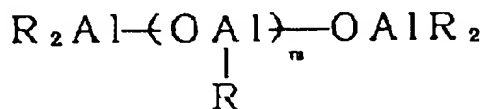
【0125】次に本発明で触媒(ii)を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物

は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0126】このような従来公知のアルミノオキサンは、具体的に下記一般式で表される。

【0127】

【化35】



【0128】(上記一般式において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。)

ここで、このアルミノオキサンは式(OAl(R¹))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R²))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位[ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹およびR²は相異なる基を表わす]からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0129】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造され、通常、芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水(水、氷または水蒸気)を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

【0130】これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。アルミノオキサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブ

チルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどを挙げることができる。

【0131】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0132】(i-C₄H₉)_xAl, (C₅H₁₀)_y,

(式中、x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

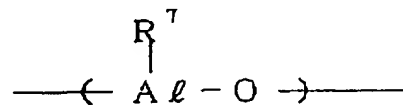
【0133】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。

【0134】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物では、該化合物を赤外分光法(IR)によって解析して、1220cm⁻¹付近における吸光度(D1220)と、1260cm⁻¹付近における吸光度(D1260)との比(D1260/D1220)が、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0135】上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式で表されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。

【0136】

【化36】



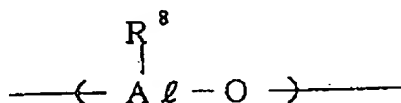
【0137】式中、R⁷は炭素数1~12の炭化水素基である。このような炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オ

クチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを例示することができる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0138】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上記式で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位の他に、下記式で表わされるオキシアルミニウム単位を含有してよい。

【0139】

【化37】



【0140】式中、 R^8 は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素原子である。また該 R^8 および上記式中の R^7 は互いに異なる基を表わす。

【0141】オキシアルミニウム単位を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウム単位を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が望ましい。

【0142】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。また、有機アルミニウムオキシ化合物は、上述した担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0143】本発明において必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式

【b】で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0144】 $R^5_n Al X_{3-n} \cdots [b]$

(ただし、一般式【b】において、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

上記一般式【b】において、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0145】このような有機アルミニウム化合物として、具体的には以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソ*

* プレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0146】また有機アルミニウム化合物として、下記一般式【b'】で表される化合物を用いることもできる。

$R^5_n Al Y_{3-n} \cdots [b']$

(ただし、一般式【b'】において、 R^5 は上記と同様であり、Yは $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7_3$ 基、 $-OAlR^8_2$ 基、 $-NR^9_2$ 基、 $-SiR^{10}_3$ 基または $-N(R^{11})AlR^{12}_2$ 基であり、nは1～2であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{12} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^9 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{10} および R^{11} はメチル基、エチル基などである。)

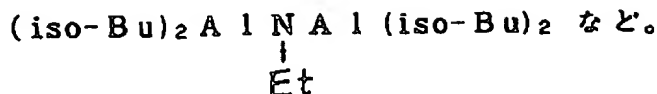
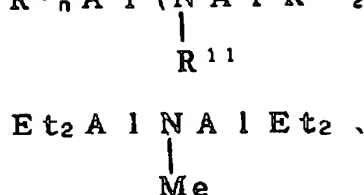
このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i) $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^5_n Al (OSiR^7_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2Al (OSiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiEt_3)_2$ など、(iii) $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2Al OAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al OAl (iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^5_n Al (NR^9_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Me_2Al NEt_2$ 、 $Et_2Al NHMe$ 、 $Me_2Al NHEt$ 、 $Et_2Al N (SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al N (SiMe_3)_2$ など、(v) $R^5_n Al (SiR^{10}_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(iso-Bu)_2Al SiMe_3$ など、

【0147】

【化38】

(VI) $R^5_n Al (N Al R^{12}_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



【0148】上記一般式 [b] および [b'] で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^5_n Al$ 、 $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ 、 $R^5_n Al (OAlR^6_2)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^6 がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

【0149】本発明では、上記のような触媒 (i) または (ii) を用いて、環状オレフィン系エラストマー成分 [A] の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィンと、上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを、液相好ましくは炭化水素溶媒中で共重合させる。

【0150】このような炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素およびクロロベンゼンなどのハロゲン誘導体などが用いられる。また上記の共重合反応は、 α -オレフィンまたは環状オレフィン自体を炭化水素溶媒として用いて行うこともできる。これら溶媒は混合して用いてもよい。

【0151】本発明では、該共重合を上記炭化水素溶媒の共存下に行うことが好ましく、とくにこれらのうちでも、シクロヘキサン-ヘキサン、シクロヘキサン-ヘプタン、シクロヘキサン-ペンタン、トルエン-ヘキサン、トルエン-ヘプタン、トルエン-ペンタンなどの混合溶媒の共存下に行うことが好ましい。

【0152】共重合は、バッチ法、連続法いずれにおいても実施されるが、連続法で実施されることが好ましい。この際用いられる触媒の濃度は以下のとおりである。触媒 (i) が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物は、重合容積1リットル当たり、通常、0.01~5ミリモル、好ましくは0.05~3ミリモルの量で、また、有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比

(Al/V) で、2以上、好ましくは2~50、さらに好ましくは3~20の量で供給される。また可溶性バナ

ジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物（共重合が連続法で実施される場合には）の濃度の10倍以下、好ましくは1~7倍、さらに好ましくは1~5倍の濃度で供給されることが望ましい。

【0153】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常、それぞれ液状の単量体および/または上述の炭化水素溶媒で希釈されて重合系に供給される。この際、該可溶性バナジウム化合物は上述した濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度のたとえば50倍以下の任意の濃度に調製して重合系内に供給されることが望ましい。

【0154】触媒 (ii) が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物は、重合容積1リットル当たり、通常約0.00005~1.0ミリモル、好ましくは約0.0001~0.3ミリモルの量で、有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子1モルに対して、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子が、通常約1~10000モル、好ましくは10~5000モルとなるような量で用いられる。

【0155】上記のような触媒 (i) または (ii) の存在下に行なわれる共重合反応は、通常、温度が-50℃~200℃、好ましくは-30℃~150℃、さらに好ましくは-20℃~100℃で、圧力が0を超えて~50Kg/cm²、好ましくは0を超えて~20Kg/cm² の条件下で行われる。また反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、用いられる単量体の種類、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常、5分~5時間、好ましくは10分~3時間である。

【0156】上記共重合反応では、炭素数2以上の α -オレフィン (a) と、上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィン (b) とは、(a)/(b) モル比が10/90~90/10、好ましくは10/90~50/50であるような量で重合系に供給される。

【0157】さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。上記のようにして環状オレフィン系エラストマー成分 [A] と、該エラストマー成分 [A] の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィ

ン(a)と、一般式〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィン(b)とを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分〔B〕とからなる環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕を含む溶液が得られる。このような溶液中に、環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕は、通常、10~500g/リットル、好ましくは10~300g/リットルの濃度で含まれている。この溶液は、常法によって処理され、環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕が得られる。

【0158】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕を製造するには、より具体的には、すでに製造された環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕たとえばエラストマーペレットあるいはペールを炭化水素溶媒に溶解し、この溶液中で炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してもよく、またまず上記のような環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕を製造し、その重合溶液中で炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してもよい。

【0159】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、周知の方法によって成形加工される。たとえば、単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュウ押出機、円錐型二本スクリュウ押出機、コニーダー、プラティファイケーター、ミクストルーダー、二軸コンカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウレス押出機などにより押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形される。

【0160】また本発明の環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕に衝撃強度をさらに向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0161】たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよく、たとえば、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド

ロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せ等を例示することができる。

【0162】本発明では特に、フェノール系酸化防止剤および多価アルコールの脂肪酸エステルとを組み合わせる用いることが好ましく、該多価アルコールの脂肪酸エステルは3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリスレート、グリセリンモノパルミレート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルが用いられる。このようなフェノール系酸化防止剤は、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0~10重量部好ましくは0~5重量部さらに好ましくは0~2重量部の量で用いられ、また多価アルコールの脂肪酸エステルは環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部の量で用いられる。

【0163】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、環状オレフィン系ランダム共重合体組成物にシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリ炭素数2以上の α -オレフィン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0164】

【発明の効果】本発明で得られる環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕は、重合可能な炭素・炭素二重結合を含有する環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕と、該エラストマー成分〔A〕の存在下で、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してなる環状オレフィン系共重合体成分〔B〕とからなっており、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィンとを共重合してなる環状オレフィンランダム共重合体成分〔B〕と環状オレフィン系エラストマー成分〔A〕とは、少なくとも一部が化学的に結合している。このためこの環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕では、環状オレフィン系ランダム共重合体相とエ

ラストマー相の分散が良好となり、特に透明性および耐衝撃性が向上する。

【0165】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0166】なお本発明における各種物性の測定方法及び評価結果を次に示す。

(1) 極限粘度 $[\eta]$

135℃、デカリン溶液(1g/リットル)中でウベローデ型粘度計を用いて測定した。

(2) ガラス転移点(Tg)

セイコー電子社製、DSC-220Cを用いて窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で測定した。

(3) ヨウ素価

JIS K3331に準じ、一塩化沃素法により測定した。

(4) MFR

ASTM D1238に準じ、260℃、2.16kg荷重下で測定した。

(5) 試験片の作成

東芝機械(株)製射出成形機IS50EPN及び所定の試験片金型を用い、以下の成形条件で成形した。試験片は成形後、室温で48時間放置したのち測定した。

(6) Izod 衝撃試験

ASTM D256に準じて測定した。

【0167】試験片形状:5/2×1/8×1/2 t インチ(ノッチ付き)

試験温度:23℃

(7) 屈折率の測定:アッペの屈折率計(D線、589nm)を用いて測定した。

(8) 光線透過率

島津製作所製、分光光度計MPS-2000を用い、厚さ2mmのプレスシートをサンプルとして測定した可視スペクトルの波長780nmにおける透過率を光線透過率とした。

(環状オレフィン系エラストマー成分[A]の製造例) 攪拌翼を備えた2リットルのガラス製重合器を用いて、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー[A]を以下のように製造した。

【0168】攪拌装置を備えた内容積1リットルのガラス製重合器に、重合器上部から5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(以下PhBHと略す)および5-ビニル-2-ノルボルネン(以下VNB)のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのPhBH濃度が10.0g/リットルおよびVNB濃度が2.0g/リットルとなるように0.4リットル/時間、シクロヘキサンを0.5リットル/時間、また触媒としてVO(OC₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように0.7リットル/時間(この時の供給バナジウム濃度の2.86倍である)、イソブチルアルミニウムセスキクロリド

(Al(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5})のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で、それぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを20.0リットル/時間、窒素を10.0リットル/時間、水素を1.0リットル/時間の量で供給した。

【0169】重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行った。上記共重合反応によって生成する、エチレン・PhBH・VNB共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、少量のメチルアルコールを添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモミキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液相を精製分離した。重合溶液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させた後、固体部を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄し、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0170】以上のようにして、環状オレフィン系エラストマー成分[A]としてのエチレン・PhBH・VNB共重合体を40.0g/時、すなわち20.0g/リットルの量で得た。得られた共重合体中のエチレンおよびPhBH含量はそれぞれ82.6mol%、11.4mol%であり、極限粘度 $[\eta]$ は2.05dl/g、DSC法によるガラス転移温度Tgは2.0℃、ヨウ素価は13.2g-ヨウ素/100g-重合体であり、25℃で測定した屈折率 $n_D(A)$ は1.5408であった。なお別途本重合反応で得られた重合溶液に無水硫酸マグネシウムを重合溶液1リットルに対して10g加えて振盪し、重合溶液中に含まれる水を除去する操作を行い、実施例1の重合反応に供した。

【0171】

【実施例1】攪拌翼を備えた2リットルのガラス製重合器を用いて、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する炭化水素系エラストマー成分[A]存在下での、エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{5,6}.1^{7,8}]-3-ドデセン(以下TCDと略す)との共重合を次の方法により連続的に行った。

【0172】重合器上部から上記エラストマー成分

[A]の製造例で得られたエチレン・5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PhBH)・ビニルノルボルネン(VNB)共重合体($[\eta]$ =2.05dl/g、ヨウ素価13.2、Tg 2.0℃)のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのエチレン・PhBH・VNB共重合体濃度が6.9グラム/リットルとなるように

0.5リットル/時間の量で連続的に供給した。またTCDのシクロヘキサン溶液を、重合器内でのTCD濃度が60.0グラム/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で連続的に供給した。また重合器上部から触媒として、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように0.7リットル/時間（この時の供給バナジウム濃度は重合器中のバナジウム濃度の2.86倍である）の量で、イソブチルアルミニウムセスキクロリド ($\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$) のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で、それぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを30.6リットル/時間、窒素を40.6リットル/時間、水素を0.85リットル/時間の量で供給した。

【0173】重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行なった。上記共重合反応によって生成する、エチレン・5-フェニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (PhBH)・ビニルノルボルネン (VNB) 共重合体を含有するエチレン・TCD共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように（すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように）連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、少量のメタノールを添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行ない、重合液相を精製分離した。

【0174】ついで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させた後、固体部をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在するTCDを抽出するため洗浄した固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行なった。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0175】以上のようにして、エチレン・5-フェニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (PhBH)・ビニルノルボルネン (VNB) 共重合体と、エチレン・TCD共重合体とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を、52.4g/時間、すなわち26.2g/リットルの量で得た。生成した共重合体組成物 [C] 中に含まれる [A] 成分の割合は、26.3重量%であった。得られた共重合体組成物 [C] は、260℃、2.16kg荷重下で測定したMFRが2.2g/10分であった。またエチレン・TCD共重合体成分 [B] のTgは143℃であった。

【0176】得られた結果を表1に示す。

【0177】

【実施例2~4】表1に示すように条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレン・PhBH・VNB共重合体と、エチレン・1,9-デカジエン (1,9-DD) 共重合体とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0178】結果を表1に示す。

【0179】

10 【実施例5】トルエン239mlおよび上記エラストマー成分 [A] の製造例で得られたエチレン・PhBH・VNB共重合体7.8g（極限粘度 $[\eta] = 2.23 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価11.9、Tg-5.0℃）を含む1リットルステンレス製オートクレーブに、常温、窒素気流下でノルボルネン（以下NBと略す）134gを加え、5分間撹拌を行った。つづいて撹拌しながら常圧でエチレンを流通させ系内をエチレン雰囲気とした。オートクレーブ内の温度を70℃に保持し、エチレンにてオートクレーブ内の内圧が4kg/cm²となるように
20 加圧した。10分間撹拌した後、さきに用意したエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンを含むトルエン溶液5.2mlを系内に添加することによって、エチレン、NBの共重合反応を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対してエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドが0.10ミリモル/リットルであり、メチルアルモキサンが20ミリモル/リットルであった。重合中、系内にエチレンを連続的に供給することにより、内圧を4kg/cm²に保持した。20分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合でホモキサーを用いた強撹拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この触媒混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに蒸留水で水洗を2回行い、重合液相を精製分離した。

【0180】ついで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させたのち、固体部（共重合体）を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のノルボルネン (NB) を抽出するために、この固体部を40/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0181】以上のようにして、エチレン・5-フェニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (PhBH)・ビニルノルボルネン (VNB) 共重合体とエチレン・NB共重合体とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を得た。生成した共重合体組成物中に含まれる成分 [A]

の割合は、25.7重量%であった。得られた共重合体組成物は、260℃、2.16kg荷重下で測定したMFRが2.0g/10分であった。また成分[B]のTgは141℃であった。

【0182】結果を表1に示す。

【0183】

*【比較例1】環状オレフィン系エラストマー成分[A]が存在しない以外は実施例1と同様にした。

【0184】結果を表1に示す。

【0185】

【表1】

表1

実施例	エラストマー成分[A]					[A]成分存在下でのB成分合成条件*1			
	エラストマー種類	[η] (dl/g)	Ph-NB 含量 (%)	Tg (℃)	屈折率 (n _D)*2	ア素価 (g-ア素/ 100g重合体)	環状 オレフィン 種類	環状 オレフィン濃度 (g/リットル)	エチレン 供給量 (g/リットル/hr)
実施例1	エチレン・PhBH-VNB	2.05	11.0	2.0	1.5408	13.2	TCD	60.0	30.6
実施例2	エチレン・PhBH-VNB	1.99	13.2	7.7	1.5472	12.1	TCD	60.0	30.6
実施例3	エチレン・PhBH-1.9DD	2.17	12.0	2.1	1.5450	5.0	TCD	60.0	30.6
実施例4	エチレン・PhBH-VNB	2.23	5.1	-5.0	1.5311	11.9	TCD	55.0	30.5
実施例5	エチレン・PhBH-VNB	2.23	5.1	-5.0	1.5311	11.9	NB	335 (圧力4kg/cm ²)	7.8
比較例1	[A]成分なし						TCD	60.0	30.6
									0

生成共重合体組成物の物性

生成共重合化合物の物性							
[A] 含量 (wt%)	[B]の Tg (°C)	[A]を除いた [B]の屈折率 (n _D)*2	[A]と[B] との 屈折率差	Iz 衝撃強度 (kg・cm/cm)	光線 透過率 (%)	MFR (g/10分)	
26.3	143	1.5427	0.0019	23	89	2.2	
25.9	140	1.5430	0.0042	11	89	3.0	
26.8	144	1.5418	0.0032	22	88	2.4	
24.9	132	1.5401	0.0090	12	86	2.6	
25.7	141	1.5329	0.0018	28	88	2.0	
0	149	1.5441	-	1	89	5.0	

*1: 窒素供給量=40.6リットル/hr、水素供給量=0.85リットル/hr、実施例4は窒素、水素とも供給せず
*2: 25℃で測定